

529,623

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031864 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/087, 9/097, 9/09, 15/20, 15/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011875

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-286510 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 巴川製紙所 (TOMOEGAWA PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-8335 東京都中央区京橋一丁目5番15号 Tokyo (JP). ティコナ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング (TICONA GMBH) [DE/DE]; D-65451 ケルスターバッハ プロフェッサー-シュタウディンガー-シュトラッセ Kelsterbach (DE).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 諏訪 義仁

(SUWA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒421-0192 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所 化成品事業部内 Shizuoka (JP). 中村 徹 (NAKAMURA, Toru) [JP/JP]; 〒270-1164 千葉県我孫子市つくし野三丁目13-201 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡部 剛 (WATANABE, Takeshi); 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町1丁目1番地6 神田錦町ビル6階 渡部特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND METHOD FOR FORMING IMAGE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 電子写真用トナーおよびそれを使用した画像形成方法

(57) Abstract: A toner for electrophotography for use in a method for forming an image using a heating and pressing fixation device equipped with a fixing member having a polybenzimidazole-containing surface layer, characterized in that it comprises a cycloolefin copolymer resin as a binding resin. The cycloolefin copolymer resin preferably is a mixture containing 0 to 75 wt % of a low molecular weight polymer having a weight average molecular weight less than 15,000, 5 to 25 wt % of a middle molecular weight polymer having a weight average molecular weight of 15,000 to 100,000, and 25 to 95 wt % of a high molecular weight polymer having a weight average molecular weight more than 100,000.

(57) 要約: ポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機を用いる画像形成方法に使用するための電子写真用トナーであって、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有することを特徴とする。シクロオレフィン共重合体樹脂として、重量平均分子量15000未満の低分子量体0~75重量%、重量平均分子量15000~100000の中分子量体5~25重量%、および重量平均分子量100000を超える高分子量体20~95重量%の混合物よりなるものが用いられる。

WO 2004/031864 A1

## 明 細 書

## 電子写真用トナーおよびそれを使用した画像形成方法

## 〔技術分野〕

本発明は、電子写真技術を用いた複写機、プリンタ又はファックス等の画像形成装置において使用する電子写真用トナーおよびそれを使用した画像形成方法に関する。

## 〔背景技術〕

電子写真技術を用いた画像形成装置の現像に適用される乾式現像剤は、トナーとフェライト粉、鉄粉、ガラスビーズ等からなるキャリアとが混合された二成分系現像剤、トナー自身に磁性粉末を含有させた磁性一成分系現像剤、及び非磁性一成分現像剤とに概ね分けられる。これらの現像剤に用いられるトナーは、結着樹脂および着色剤を主成分としており、他に、記録シートへの低温定着性や定着部材での離型性を向上させるためのワックスや、極性（正帯電または負帯電）を付与するための帯電制御剤等が添加される。トナーはこれら材料が所定の配合で混合された後、熔融混練、粉碎、分級等の工程を経て粉体に製造され、最後に、流動性、帯電性、クリーニング性および保存性等の制御のために、シリカ、酸化チタン、アルミナおよび各種の樹脂微粒子等の外添剤による表面処理が施され、最終的に現像剤として供される。

トナーの結着樹脂としてはスチレン-アクリル酸エステル系樹脂やポリエステル系樹脂が主流である。しかしながら、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂を使用したトナーの場合には、耐環境特性は良好であるが、破壊強度が小さく、微粉が生じ易いという問題を有している。また、ポリエステル系樹脂を使用したトナーは破壊強度が大きく、微粉が発生しにくい、耐環境特性に劣るという問題を有している。

ところで現在販売されている現像剤は、当然人体及び環境への安全性が配慮されて製造され実質上問題ないものであるが、近年、現像剤の特徴の1つとして人体及び環境への安全性をより配慮して原材料が選択される傾向にある。と

りわけトナーの大部分を占める結着樹脂の安全性、環境性は、その構成モノマー及び残留溶剤等を配慮して選択することが必要となってきた。そのような状況の中、最近注目されているトナー用結着樹脂としてシクロオレフィン共重合体樹脂が挙げられ、それを使用したトナーが特開平 9-101631 号公報、特開 2000-284528 号公報および特開 2000-206732 号公報に開示されている。この樹脂は、モノマーが安全であり、かつ、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂やポリエステル系樹脂と比較して、真比重が小さく、体積固有抵抗も高いため、現像性及び転写性（転写効率）に優れ、かつ単位使用重量あたりの印字枚数が多い（トナー消費量が少ない）という利点がある。更に樹脂の破壊強度が大きいことから現像剤のロングライフ化が達成できる利点があり、また、光透過性に優れているのでフルカラートナー用樹脂としても好適である。

一方、現像剤を記録媒体へ定着せしめる定着機は、複写速度の高速化に伴い、加熱圧着方式が主流となっている。この方式は、トナーと接触する側の定着部材とトナーと非接触の加圧ロールとの間に転写紙を通過させ、熱と圧力とを同時に加えてトナーを転写紙に熔融定着させる方法である。この方式においては、定着部材は熱源を組み込まれたロールが多いが、耐熱性フィルム等のベルトも使用されている。一方、トナー非接触側は加圧ロールが一般的である。そして、トナーの定着の際に熔融トナーが定着部材の表面に付着することを防止するため、定着部材の表面の材質には結着樹脂であるスチレン-アクリル酸エステル系樹脂やポリエステル系に対し離型性を示す物質が選択される。特に、トナーと接触する定着部材には優れた離型性が要求される。そのような離型性物質のうち代表的なものは、ポリテトラフルオロエチレン（以下「PTFE」ともいう）及びシリコンゴムである。

しかしながら、これらの物質は耐熱性が低いため定着部材の表面温度を高く設定することができないか、又は表面温度を保持することが困難である。その結果トナーの定着速度を上げることができないため、複写速度を高めることについては限界があった。

さらに、シクロオレフィン共重合体樹脂を結着樹脂として含有するトナーは、

通常の加熱圧着式定着機の定着部材や加圧ロールの表面に使用される P T F E /シリコーンやシリコーン /シリコーン (画像表面 /画像裏面) 等の材質の組み合わせを用いて定着された場合、たとえ離型剤が添加されているトナーであっても、画像面が定着部材から離れずに巻上がってしまう、いわゆる巻き付き現象が発生する。この問題は、シクロオレフィン共重合体樹脂の低分子量成分を減量することによって改善されるが、この方策は同時に低温定着性を損なうことにもつながるため、最善の策とはいえず、完全な巻き付き現象の解決にはなっていないのが現状である。また、この樹脂は、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、ポリエステル系等のトナー用結着樹脂に使用されるポリプロピレン、ポリエチレン及び天然ワックス等の離型剤との相溶性が非常に良いため、離型剤で定着部材との十分な離型性が確保できないという問題点も抱えている。さらに、この樹脂は強靱であるがため、定着部材の表面を摩耗しやすいという問題点もあった。

一方、近年発売されている複写機及びプリンタは、メンテナンスの簡便さを得るために、消耗品点数を少なくする傾向にあるため、ユーザーが交換できない部材が増え、定着部材もその一つである。このような部材は長期間にわたりトラブルを起さないことが必要である。しかしながら、定着機はトラブルが発生しやすいものであり、今回問題としているような巻き付き等が頻発する場合には、使用時に煩雑であることは勿論のこと、専門業者による部材の交換が必要となり、日常の使用に支障をきたす。

#### 〔発明の開示〕

したがって、本発明の目的は、シクロオレフィン共重合体樹脂を結着樹脂として使用するトナーを用いた場合に、定着時のオフセット及び巻き付き現象が多数枚連続プリント時においても発生せず、長期間十分な画像濃度等を維持できるなど、現像性が良好であり、転写効率及び耐久性に優れ、かつ、トナーの消費量が少ない電子写真用トナーおよびそれを使用する画像形成方法を提供すること、さらにはフルカラー画像にも適した電子写真用トナー及びそれを使用する画像形成方法を提供することにある。

本発明の電子写真用トナーは、定着にポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機を用いる画像形成方法に使用するためのトナーであって、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有することを特徴とする。

また、本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、該シクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量 15000 未満の低分子量体 0～75 重量%、重量平均分子量 15000～100000 の中分子量体 5～25 重量%、および重量平均分子量 100000 を越える高分子量体 20～95 重量%の混合物よりなることを特徴とする。

また、本発明の画像形成方法は、結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有するトナーを用いて形成されたトナー画像を有する転写紙を、ポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機に供給して該トナー画像を定着することを特徴とする。

さらにまた、本発明の画像形成方法は、結着樹脂として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、該シクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量 15000 未満の低分子量体 0～75 重量%、重量平均分子量 15000～100000 の中分子量体 5～25 重量%、および重量平均分子量 100000 を越える高分子量体 20～95 重量%の混合物よりなる電子写真用トナーを用いて形成されたトナー画像を有する転写紙を、加熱圧着式定着機に供給して該トナー画像を定着することを特徴とする。

本発明の画像形成方法には、電子写真法によって形成された静電潜像を現像し、転写し、定着することよりなるが、現像は、磁性または非磁性の一成分現像方式でも、二成分現像方式でも適用できる。一成分現像方式の画像形成方法の場合はトナーそのものが現像剤として使用され、二成分現像方式の画像形成方法の場合は、トナーとキャリアが混合されたものが現像剤として使用される。

本発明において、画像形成方法で用いる電子写真用トナーは、少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有していることが必要である。そして、そのトナーを転写紙等の記録媒体に定着させる方法として、接触タイプの加熱圧着式定着機を使用する。その定着機の定着部材の表面にポリベンズイミダゾール

(以下「PBI」という)を含む表層を有している場合に特に適している。定着部材の形状はロールであっても、ベルトであってもよい。定着部材がロールの場合は、PBIを含む表層は塗工によって形成されたものであってもよいし、PBIを含むシームレスチューブをロールの上に装着したものであってもよい。またベルトの場合は、PBIを含む表層は塗工によって形成されたものであってもよいし、PBIを含むフィルムそのものであってもよい。

シクロオレフィン共重合体樹脂を結着樹脂として使用した本発明の電子写真用トナーを用いると、定着部材としてPBIを含む表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機を用いる画像形成方法に使用した場合、多数枚連続プリント時においても、定着時のオフセット及び巻き付き現象が発生せず、長期間十分な画像濃度等を維持できるという効果が生じる。また、転写効率及び耐久性に優れ、かつ、キャリアへのスベントが少なく、トナーの消費量が少なく、定着部材の劣化もないという効果を生じる。

#### [図面の簡単な説明]

図1は、定着部材がロールの場合の本発明に用いる加熱圧着式定着機の模式図である。

図2は、定着部材がベルトの場合の本発明に用いる加熱圧着式定着機の模式図である。

#### (符号の説明)

1…定着ロール、2…PBIを含む表層、3…アルミニウム製芯管、4…熱源、5…加圧ロール、6…転写紙、7…トナー画像、8…PBIからなるフィルムのベルト。

#### [発明を実施するための最良の形態]

上記の画像形成方法に用いる本発明のトナーについて詳しく説明する。

本発明に使用されるトナーは、少なくともトナー粒子より構成され、必要に応じて疎水性シリカに代表される流動化剤などが添加される。そしてトナー粒子は、結着樹脂として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、必要に応じ

て着色剤、離型剤、帯電制御剤、及びその他の添加剤等により構成される。

本発明のトナー粒子において、結着樹脂は少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有することが必要である。シクロオレフィン共重合体樹脂は環状構造を有するポリオレフィン樹脂であって、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィン（非環式オレフィン）と、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を有するシクロオレフィンとの共重合体であり、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。これらのシクロオレフィン共重合体樹脂は、例えばメタロセン系、チグラ系触媒を用いる公知の重合法によって得ることができる。例えば、特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報および特開平6-271628号公報等の開示された方法により合成することができる。

シクロオレフィン共重合体樹脂における $\alpha$ -オレフィンとシクロオレフィンの共重合比は、両者の仕込モル比を適宜設定することによって所望のものが得られるように広範囲に変えることができ、具体的には、シクロオレフィンは、両者の合計量に対して2～98モル%、好ましくは2.5～50モル%、より好ましくは2.5～35モル%の範囲に設定される。例えば、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレン、シクロオレフィンとしてノルボルネンを反応させる場合、反応生成物であるシクロオレフィン共重合体樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）は、これら両者の仕込み割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込割合を増加させると、 $T_g$ も上昇する傾向にある。具体的には、ノルボルネンの仕込割合を約60重量%にすると、 $T_g$ がほぼ60～70℃の範囲のものが得られる。

本発明において、上記シクロオレフィン共重合体樹脂は、上記の重合法により得られた1種類のものでもよく、また、平均分子量の異なる複数のものの混合物でもよい。

本発明において、好ましくは上記シクロオレフィン共重合体樹脂は、重量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」と略称する。）15000未満の低分子量体0～75重量%、 $M_w$ 15000～100000の中分子量体5～25重量%、および $M_w$ 100000を越える高分子量体20～95重量%の混合物よりなるものがあげられる。さらに $M_w$ 15000未満の低分子量体0～70重量%、 $M_w$

15000～100000の中分子量体10～20重量%、およびMw100000を越える高分子量体20～95重量%の混合物よりなるものが特に好ましい。

上記の低分子量体が75重量%を越えると高温オフセット及び巻き付きの発生が起こりやすくなる。また、上記の中分子量体が5重量%未満では定着部材への巻き付き現象及び高温非オフセット温度の低下が起こり、また、低分子量体と高分子量体の相溶性の低下をきたしやすくなる。25重量%を越えると均一混練性が低下しトナー性能に支障をきたし、また低温定着性を損なう傾向となる。上記の高分子量体が20重量%未満では、定着部材への巻き付き現象及び高温非オフセット温度の低下が起こり、95重量%を越えると均一混練性が低下しトナー性能に支障をきたし、また低温定着性を損なう傾向となる。

本発明において、シクロオレフィン共重合体樹脂が上記の異なる重量平均分子量を有する3つの共重合体の混合物よりなる場合、低分子量体は、Mw5000～10000の範囲のものがより好ましく、6000～8000の範囲のものがさらに好ましい。また、中分子量体は、Mw50000～90000の範囲のものがより好ましい。さらに高分子量体は、Mwは120000以上のものがより好ましい。

なお、低分子量体は、多くの場合、結着樹脂の主要な部分を構成し、低温定着性を発揮する。中分子量体は低分子量体と高分子量体の中間にあつて、低分子量体と高分子量体の相溶性を向上させる機能を有する。高分子量体は高温オフセット、及び定着ロールへの巻き付きの防止に効果がある。

本発明において重量平均分子量の測定はGPC測定法による。なお、GPC測定法は下記のとおりである。すなわち、カラム温度40℃においてテトラヒドロフラン（THF）を流速1ml/minで流し、試料のTHF溶液を注入して測定し、標準物質としてはポリスチレンを使用し、然る後、測定値をポリスチレン換算値に変換する。

さらに、本発明において、上記シクロオレフィン共重合体樹脂には、溶融空気酸化法または無水マレイン酸変性またはアクリル酸変性等によりカルボキシル基を導入してもよい。それにより、他の樹脂との相溶性、顔料の分散性を向



上させることができる。また、水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の効果をあげることができる。さらに、シクロオレフィン共重合体樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン、テトラシクロデカジエン等のジエンモノマーとの共重合により、あるいはカルボキシル基を導入したシクロオレフィン共重合体樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、定着性を向上させることも可能である。

なお、トナー中のシクロオレフィン共重合体樹脂の分子量分布の測定は、トナーをT H Fに溶解した後、遠心分離でシクロオレフィン共重合体溶液を採取し、その後、前記のG P C法で測定することによって行う。

本発明に使用されるシクロオレフィン共重合体樹脂は、製造時の溶媒であるデカリンが十分除かれているものが好ましい。トナー粒子中に残留するデカリンの濃度は、トナー粒子に対し5 0 0 p p m以下が好ましく、3 0 0 p p m以下がより好ましい。デカリンは高沸点溶剤であるためトナー粒子中に残留しやすく、5 0 0 p p mを超えるとトナーの帯電制御能力を低下させ、プリント画像に地カブリを発生させやすくなったり、定着時に臭気が発生する等の問題を生じる。

なお、トナー中のデカリンの残留量の測定方法はガスクロマトグラフィー法によって行った値である。

本発明において、結着樹脂には、上記のシクロオレフィン共重合体樹脂の他に、他の樹脂を併用してもよい。本発明において、結着樹脂におけるシクロオレフィン共重合体樹脂の配合割合は、好ましくは5 0 ～ 1 0 0 重量%、さらに好ましくは8 0 ～ 1 0 0 重量%の範囲に設定される。シクロオレフィン共重合体樹脂が5 0 重量%未満の場合は、多数枚の連続コピーに際し、あらゆる環境下で十分な画像濃度を維持し、感光体へのフィルミングによる黒点（ブラックスポットのことで、以下「B S」という）や現像部材への融着の問題を発生せず、かつ高い現像性と転写性を有した低消費量電子写真用トナーを提供することが難しい傾向となる。

シクロオレフィン共重合体樹脂と併用することが可能な他の樹脂としては、

ポリスチレン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、水添ロジン、環化ゴム等が挙げられ、特にトナーの定着時の巻き付きを防止するには、溶融時にトナーの粘度を上げることでできるものが好ましい。したがって、溶融開始温度（軟化点）は、ある程度高いもの（例えば120～150℃）が好ましく、また、保存安定性を向上させるためには、ガラス転移点が65℃以上の高いものが好ましい。

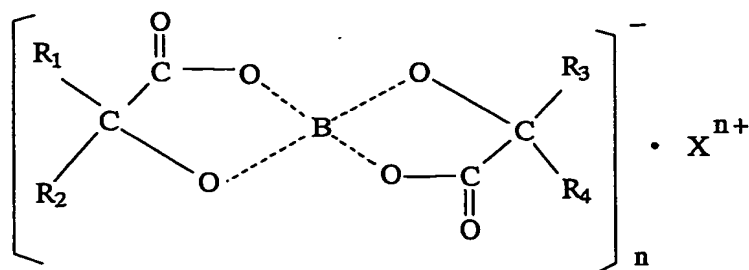
本発明においては、トナー中に低温定着性と定着時の離型性の向上のため、ワックスを含有することが好ましい。特にシクロオレフィン共重合体樹脂の分子量を大きくした場合、低温定着性を補完するために好ましい。ワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィン系ワックス、フィッシュートロブシュワックス等の合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロワックス等の石油系ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、硬化ひまし油等が挙げられる。また、シクロオレフィン樹脂中でのワックスの微分散を制御する目的で変性ポリエチレンワックスを使用することも好ましい。そして、これらのワックスを2種類以上併用することもできる。ワックスの含有量はトナー粒子中0.5～10.0重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.0～8.0重量%の範囲である。0.5重量%未満では低温定着性や定着時の離型性への寄与が不十分であり、10.0重量%を超えると保存安定性に問題を生じるようになる。

ワックスは必要に応じて複数種類を使用することができるが、すべての種類のワックスが、DSCの吸熱ピークで示される融点は80℃以上であることが好ましい。80℃未満では、トナー粒子のブロッキングが起こりやすくなり耐久性に問題を生じる。

着色剤は、ブラック用顔料としては、カーボンブラック、ランプブラックが、マゼンタ用顔料としてはC. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、

49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209；C. I. ピグメントバイオレット19；C. I. バイオレット1、2、10、13、15、23、29、35等が、シアン用顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17；C. I. バットブルー6；C. I. アシッドブルー45等が、イエロー用顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、74、83、97、155、180等が単独もしくは混合されて用いられる。通常よく使われるものとしては、一般名でカーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル等があげられる。着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合の含有量が必要であり、例えば、結着樹脂100重量部に対して1～20重量部程度、好ましくは1～7重量部の割合で含有される。

本発明にて使用するトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有することが好ましい。帯電制御剤は、極性を付与するために添加され、正帯電トナー用と負帯電トナー用とに分けられる。正帯電トナー用としては、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、ビリジニウム塩およびアジン等が用いられる。また、負帯電トナー用としては、アゾ系含金属錯体、サリチル酸系金属錯体及びホウ素系錯体が用いられ、好ましい添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～5重量部である。また、これらを単独又は混合して使用してもかまわない。本発明において、フルカラー用としては無色であること好ましく、無色なものとして、ホウ素系錯体、亜鉛錯体、クロム錯体などがあるが、下記一般式で示されるホウ素系錯体が好ましく、代表的なものとして日本カーリット社よりLR-147の商品名で市販されている。このホウ素錯体は、トナー粒子に対し1.0～4.0重量%含まれることが好ましい。



[式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素原子、アルキル基、置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $R_3$  及び  $R_4$  は置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、B はホウ素を示し、 $X^{n+}$  はカチオンを示し、 $n$  は 1 または 2 である。]

亜鉛錯体やクロム錯体でもカラートナーに使用可能であるが、帯電の安定性に支障をきたす場合がある。これはシクロオレフィン共重合体樹脂の体積固有抵抗が、ポリエステル樹脂などと比較して高いことに由来するものと推察される。

その他必要に応じて含有させる添加剤としては、磁性粉等が挙げられる。磁性粉としては、フェライト粉、マグネタイト粉、鉄粉等の微粒子が挙げられる。フェライト粉としては  $MeO-Fe_2O_3$  の混合焼結体が本発明に使用される。この場合の  $MeO$  は、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ 、 $Ba$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Li$ 、 $Mg$ 、 $Cr$ 、 $Ca$ 、 $V$  等の酸化物を意味し、そのいずれか 1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、マグネタイト粉としては  $FeO-Fe_2O_3$  の混合焼結体を使用される。磁性粉は、粒径  $0.05 \sim 3 \mu m$  の範囲のものが好ましく、配合割合はトナー中 70 重量%以下が好ましい。

本発明に使用するトナーを構成するトナー粒子は、上記材料を所定の割合で配合して混合し、その混合物を、溶融混練、粉碎、分級等の工程を経て製造することができる。また、上記材料の原料物質を用いて重合法によりトナー粒子を作製してもよい。トナー粒子の体積平均粒径は、一般に  $5 \sim 15 \mu m$  の範囲に設定される。

本発明のトナーは、トナー粒子に対して疎水性シリカ微粒子が 0.5 ~ 3.0 重量%付着していることが好ましく、0.7 ~ 2.5 重量%がより好ましい。疎水性シリカ微粒子の付着量が 0.5 重量%未満の場合は、トナー粒子中に含

有される離型剤が感光体や帯電部材に融着し画像欠陥が発生しやすくなる。3.0重量%を越えると疎水性シリカの脱離が発生しやすく、感光体上のBSなどの問題を起こすことがある。また、疎水性シリカ微粒子は、大粒径、中・小粒径のものとを組み合わせ使用することが好ましい。このような外添処方を取るにより、さらに安定した耐融着特性を得ることができる。

大粒径とは平均粒子径が $0.03 \sim 0.10 \mu\text{m}$ のものをいう。中・小粒径とは $0.03 \mu\text{m}$ 未満のものをいう。大粒径疎水性シリカの平均粒子径が $0.10 \mu\text{m}$ を超えると流動性が悪くなり、 $0.03 \mu\text{m}$ 未満では十分な耐融着性を得られない。中・小粒径疎水性シリカはトナーの流動性を一定以上に保つ働きがある。

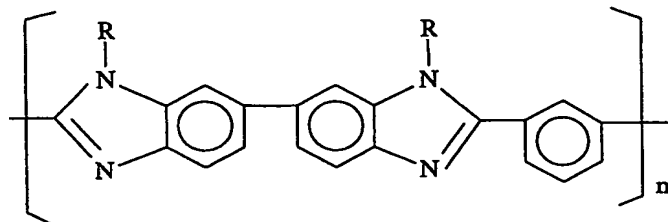
トナーには、疎水性シリカ微粒子の他に、トナーの流動性、帯電性、クリーニング性、および保存性等の制御のため、磁性粉、アルミナ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンまたは、各種の樹脂微粒子等のシリカ微粒子以外の外添剤が付着されていてもよい。

トナー粒子に上記微粒子を付着させるためには、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機により混合して攪拌する等の方法が挙げられる。

次に、本発明の画像形成方法に使用される加熱圧着式定着機について説明する。前記のようにシクロオレフィン共重合体樹脂を結着樹脂として含有するトナーを用いると加熱圧着式定着機で巻き付きが起こりやすい。本発明者は、シクロオレフィン共重合体樹脂を用いたトナーを使用した時の加熱圧着式定着機での巻き付き現象を防止することを定着部材の面から鋭意検討し、定着部材にPBIを含む表層を有するものを用いると巻き付き現象が防止されることを見出し、PBIはシクロオレフィン共重合体樹脂に対して特に離型性が優れていることが判明した。

本発明においては、加熱圧着式定着機として、定着部材の表面にPBIを含有する表面層を有するものが使用される。勿論、トナー非接触側の加圧ロール表面も耐熱性や耐摩耗性の面からPBIを含有していてもよい。定着部材の形状はロールとベルトとが一般的である。

PBIは下記一般式で示される超耐熱・高機能性エンジニアリングプラスチックであり、PBIを使用した加熱圧着式定着機は、例えば特許2984404号公報および特許3261166号公報等に関示されている。



[式中、Rは水素原子またはアルキル基である。]

PBIは、従来から定着部材表面に使われているPTFEやシリコーンゴムよりも耐熱性が著しく高いものである。その結果、熱ロールの設定温度を高くすることが可能となり、複写速度を高めることができる。またPBIは耐摩耗性に優れており、転写紙が高速で通過するロールの材質としては好適なものである。本発明において用いられるPBIの数平均分子量は2,000～100,000の範囲が好ましく、5,000～30,000の範囲がより好ましい。

電子写真式複写機及びプリンタ用の加熱圧着式定着機に用いられる定着部材のPBIを含む表層の組成は、PBI単独でよいが、下記のような場合には、他の材料を含有させることができる。しかし、いずれの場合でもPBIの含有量は50重量%以上が好ましい。PBIの含有量が50重量%未満では、PBIの耐熱性、耐摩耗性、シクロオレフィン共重合体樹脂に対する離型性という特徴が発揮できなくなる。

例えば、PBIは、圧縮弾性率や引張弾性率がやや小さいため定着条件によっては伸縮することがあるので、そのような場合にはより大きな弾性率を有する耐熱性樹脂、例えばポリイミドを含有させて弾性率を大きくすることができる。

また、離型性がより要求されるような場合には、高分子フッ素化合物又は低分子フッ素化合物を含有させることもできる。

上記高分子フッ素化合物とは、フッ素を含有する単量体の単独重合体又は共重合体、またはフッ素を含有する単量体と他の単量体との共重合体をいう。そのような高分子フッ素化合物には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポ

リトリフルオロクロルエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロルジフルオロエチレン等がある。これらの中で、ポリテトラフルオロエチレンを使用することが好ましい。

本発明にいう低分子フッ素化合物とは、フッ素原子を含有する無機又は有機化合物をいう。好ましい低分子フッ素化合物は、炭素原子数20個までの含フッ素炭化水素である。上記含フッ素炭化水素は、他の官能基、例えば、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、オキシ基、水酸基、カルボキシ基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン等で置換されていてもよい。

また、本発明においては、定着部材のPBIを含む表層に、上述の高分子フッ素化合物と低分子フッ素化合物とを同時に含有せしめてもよい。

更に、本発明においては、定着部材のPBIを含む表層に、上記のフッ素化合物に加えて、内添フィラーをも含有させてもよい。PBIを含む表層に内添フィラーを含有させることでPBIの自己潤滑性及び電気伝導性を向上させることができる。そのような内添フィラーとしては、例えば、SiC、各種金属粉及びグラファイト等のカーボンがあげられる。自己潤滑性を向上させることで定着部材間における複写紙の通紙性が改善され、電気伝導性を向上させることで定着部材、転写紙、トナー間での摩擦による静電気の発生、蓄積が防止される。

また、PBIは、表面硬度がロックウエル硬さKスケールで110と非常に硬いが、不都合がある場合には、PBIを含む表層に結着樹脂物質を含有させることによって弾性及び表面硬度を改善することができる。弾性及び表面硬度を改善することによって、定着部材間の接触面積、すなわちニップ幅に自由度を持たせ、トナーの定着効率を制御することが可能となる。そのよう結着樹脂物質としては、例えば、HTV (High Temperature Vulcanized) シリコーンゴム、RTV (Room Temperature Vulcanized) シリコーンゴム、LTV (Low Temperature Vulcanized) シリコーンゴムがあげられる。

以下、本発明の画像形成方法に用いる加熱圧着式定着機におけるPBIを含有する表層を有する定着部材の例を図により説明する。しかし、それは本発明の範囲を限定するものではない。

図 1 は、加熱圧着式定着機において、定着部材がロールの場合である。図において、定着ロール 1 は、アルミニウム製芯管 3 の表面に P B I を含む表層 2 が設けられ、また、中心にトナーを定着させるための熱源 4 を有している。定着ロールに対向して加圧ロール 5 が設けられ、それらロールは矢印方向に回転するようになっている。定着は、トナー画像 7 が形成された転写紙 6 を定着ロールと加圧ロールの間に挿入することによって行われる。

図 2 は、定着部材がベルトの場合である。図において、P B I からなるフィルム（またはポリイミドフィルム等のベースフィルムに P B I 含有表層を設けたフィルム）のベルト 8 が支持ロールおよび駆動ロールに懸架され、矢印方向に回転するようになっている。このベルトの裏面に接して熱源 4 が設けられており、また、それと対向する位置に加圧ロール 5 が設けられている。定着は、トナー画像 7 が形成された転写紙 6 を、熱源 4 と加圧ロール 5 の間に移動するベルト 8 と加圧ロールの間に挿入することによって行われる。

本発明において加熱圧着式定着機に用いられる P B I 含有表層を有する定着部材は、P B I を溶媒に溶解させたものに、必要に応じて他の物質を添加して均一にした後、芯管あるいはフレキシブルベルトにコーティングすることによって製造することができる。すなわち、P B I を含む液を芯管あるいはベルトにディッピングするか、芯管等の表面に塗布あるいはスプレーして P B I を付与し、その後溶媒を乾燥させることによって目的とする定着部材を得ることができる。上記溶媒としては N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび N－メチル－2－ピロリドンをはじめとする P B I の乾式紡糸液の作製において一般に用いられる溶媒から選択することができる。特に好ましい溶媒は、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドンである。また、ベルトの場合は、図 2 に示すようにベルトそのものが P B I を含んだフィルムであってもよい。

また、本発明において加熱圧着式定着機に用いられる定着部材は、P B I を含む混合物を円筒状に焼結成形するか、又は焼結成形後に円筒状に加工して製造することもできる。P B I は熱可塑性樹脂であるが、融点が分解点よりも高いため溶融押出成形加工をすることができない。したがって、成形体を製造す



るには、PBI等を粉体としたものを焼結して成形体を得ることになる。

PBIを使用することにより、従来の加熱圧着式定着機に使用されていた部材よりも、高い耐熱性、耐摩耗性を発揮することが可能となり、樹脂強度の強いシクロオレフィン共重合体を主な結着樹脂として含有するトナーとの組み合わせても、定着部材の寿命は極めて長くなり、かつ定着機での巻き付きがなくなる。したがって、トナー接触側の定着部材の表面温度を高く設定することができ、かつシクロオレフィン共重合体樹脂との離型性が優れているので、複写速度の高速化を図ることができる。

また、PBIは疎水化処理されたポリベンズイミダゾール（以下、「N-PBI」という。）であることが好ましい。疎水化処理されていないPBIはプリンタを使用していない時、水分吸着を起こし、使用時に水分を放出し、その繰り返しのため劣化しやすく、疎水化したものに比べ寿命が短く、定着部材への適性が損なわれる傾向にある。N-PBIは、上記一般式において、Rがアルキル基を示すものから選択可能であるが、 $\text{CH}_3$  又は  $\text{C}_2\text{H}_5$  が好適である。

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づき本発明を説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 〈シクロオレフィン共重合体樹脂の作製〉

下記の低分子量体、中分子量体、高分子量体を所定の比率で溶融ブレンドし、ペレット化しシクロオレフィン共重合体樹脂とした。いずれも、ティコナ社製、商品名：TOPAS、残留溶媒の除去を十分行ったタイプである。

- ・低分子量体（品番：TM）：Mw 7000
- ・中分子量体（品番：8007）：Mw 80000
- ・高分子量体（品番：TB）：Mw 140000

##### 〈シクロオレフィン共重合体樹脂Aの作製〉

上記のTM：34重量%、8007：10重量%、TB：56重量%を溶融ブレンドし、ペレット化してシクロオレフィン共重合体樹脂Aとした。

##### 〈シクロオレフィン共重合体樹脂Bの作製〉

上記の T M : 6 2 重量%、8 0 0 7 : 1 0 重量%、T B : 2 8 重量%を溶融ブレンドし、ペレット化してシクロオレフィン共重合体樹脂 B とした。

〈シクロオレフィン共重合体樹脂 C の作製〉

上記の 8 0 0 7 : 2 0 重量%、T B : 8 0 重量%を溶融ブレンドし、ペレット化してシクロオレフィン共重合体樹脂 C とした。

〈トナーの作製〉

実施例 1 (トナー A の作製)

- ・シクロオレフィン共重合体樹脂 A 8 4 重量部
- ・ポリプロピレンワックス 7 重量部  
(三洋化成工業社製、商品名: ビスコール 6 6 0 P、融点 1 3 7 °C)
- ・ホウ素錯体 2 重量部  
(日本カーリット社製、商品名: L R - 1 4 7 )
- ・カーボンブラック 7 重量部  
(キャボット社製、商品名: R E G U L 3 3 0 R )

上記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルuderにて熱溶融混練後、ジェットミルにて粉碎し、その後乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が 9  $\mu$ m のトナー粒子を得た。

そして、このトナー粒子に対して大粒径疎水性シリカ (日本アエロジル社製 商品名: N A - 5 0 Y、粒子径 0 . 0 5 0  $\mu$ m) 0 . 3 重量%と中粒径疎水性シリカ (ワッカーケミカル社製、商品名: H 2 0 0 0 / 4 M、粒子径 0 . 0 1 5  $\mu$ m) 1 . 0 重量%とを添加し、ヘンシェルミキサーにて周速 4 0 m / s e c、4 分間混合しトナー A を得た。トナー粒子中のデカリンの残留濃度は 9 5 p p m であった。

実施例 2 (トナー B の作製)

シクロオレフィン共重合体樹脂 A に代えてシクロオレフィン共重合体樹脂 B を使用した以外は実施例 1 と同様にしてトナー B を得た。トナー粒子中のデカリンの残留濃度は 2 5 0 p p m であった。

実施例 3 (トナー C の作製)

シクロオレフィン共重合体樹脂 A の代わりにシクロオレフィン共重合体樹脂

Cを使用した以外は実施例 1 と同様にしてトナー C を得た。トナー粒子中のデカリンの残留濃度は 75 ppm であった。

比較用トナーの作製例（トナー D の作製）

シクロオレフィン共重合体樹脂 A をポリエステル樹脂（三菱レイヨン社製、商品名：FC-1142）に代えた以外は実施例 1 と同様にしてトナー D を得た。

＜PBI を含む表層を有する定着ロールの作製＞

＜定着ロール a の作製＞

N-PBI（クラリアントジャパン社製品）を N，N-ジメチルアセトアミドに溶解し塗工液を得た。アルミニウム製の直径 20 mm の芯管表面に、この塗工液をスプレー法により塗布した。次いで、塗膜を 320℃にて焼成させ、膜厚 20 μm の N-PBI 膜を有する定着ロール a を得た。

＜定着ロール b の作製＞

N-PBI（クラリアントジャパン社製品）とポリイミド（デュボン社製、商品名：ベスベル）を N，N-ジメチルアセトアミドに溶解し塗工液を得た。アルミニウム製の直径 20 mm の芯管表面に、この塗工液をスプレー法により塗布した。次いで、塗膜を 320℃にて焼成して、膜厚 20 μm の N-PBI を含有する膜を有する定着ロール b を得た。

実施例 4～6、比較例 1

前記実施例 1～3 および比較用の各トナー（トナー A～D）とシリコンコートフェライトキャリア（平均粒径 80 μm）とをトナー／キャリア重量比率が 5／95 となるように混合して、二成分現像剤とした。これらの現像剤を、定着ロールに N-PBI を被覆した前記の定着ロール a を取り付けたシャープ社製複写機 AR-S400 に使用し、温度 25℃／湿度 50% の環境下で、画像比率が 5% の A4 原稿を A4 の転写紙に 10 万枚まで複写し、画像濃度（ID）、カブリ（BG）、オフセット及び巻き付き、スペント量、トナー消費量、転写効率を評価した。

実施例 7

前記実施例 1 のトナー A とシリコンコートフェライトキャリア（平均粒径

80  $\mu$ m) とをトナー／キャリア重量比率が5／95となるように混合して、二成分現像剤とした。これらの現像剤を、定着ロールにN-PBIとポリイミドを被覆した前記の定着ロールbを取り付けたシャープ社製複写機AR-S400に使用し、温度25℃／湿度50％の環境下で、画像比率が5％のA4原稿をA4の転写紙に10万枚まで複写し、画像濃度(ID)、カブリ(BG)、オフセット及び巻き付き、スベント量、トナー消費量、転写効率を評価した。

比較例2～4

前記実施例1、3および比較用のトナーA、CおよびDとシリコンコートフェライトキャリア(粒径80  $\mu$ m) とをトナー／キャリア重量比率が5／95となるように混合し、二成分現像剤とした。これらの現像剤をトナー接触側の定着ロールの材質がPTFEよりなるシャープ社製複写機AR-S400に使用し、温度25℃／湿度50％の環境下で、画像比率が5％のA4原稿をA4の転写紙に10万枚まで複写し、画像濃度(ID)、カブリ(BG)、オフセット及び巻き付き、スベント、トナー消費量、転写効率を評価した。

評価方法は下記のとおりである。

1. 画像濃度(ID)はベタ画像部をマクベス反射濃度計RD-914で測定した。
2. カブリ(BG)は日本電色工業社製のカラーメーターZE2000で非画像部の白色度を測定し、複写前後の白色度の差で示した。
3. オフセット及びロールへの巻き付きは目視により確認した。  
A: オフセット及び巻き付きが発生していないもの  
B: 高温又は低温オフセットの兆候が画像面に現れているもの  
C: 明らかなオフセットあるいは巻き付きが発生しているもの
4. キャリアへのスベント量(重量%)は、現像剤を界面活性剤水溶液に入れ洗浄し、トナーを除去し、残ったキャリアを乾燥後、堀場製作所製カーボンアナライザー(商品名: EMIA-110)にて、未使用キャリアと耐刷試験後キャリアのカーボン重量を測定し、その差からキャリアに付着したカーボン重量を求め、重量%で示した。
5. トナー消費量はトナー減少量から求めた。

6. 転写効率は消費トナー量Aと回収トナー量Bとし、次式より求めた。

$$[(A - B) / A] \times 100 (\%)$$

評価結果を表1に示す。

表 1

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
結着樹脂*		COC	COC	COC	COC	PES	COC	COC	PES
トナー		A	B	C	A	D	A	C	D
定着ロール		PBI	PBI	PBI	PBI/イミト	PBI	PTFE	PTFE	PTFE
I D	初期	1.48	1.53	1.41	1.45	1.42	巻き付 きにより、 評価で きず。	巻き付 きにより、 評価で きず。	1.44
	2 万枚	1.47	1.55	1.42	1.46	1.40			1.44
	4 万枚	1.47	1.53	1.40	1.46	1.42			1.43
	6 万枚	1.46	1.52	1.42	1.47	1.35			1.36
	8 万枚	1.48	1.54	1.42	1.45	1.31			1.34
	10 万枚	1.47	1.55	1.41	1.45	1.25			1.27
B G	初期	0.33	0.38	0.41	0.38	0.52	巻き付 きにより、 評価で きず。	巻き付 きにより、 評価で きず。	0.59
	2 万枚	0.35	0.37	0.38	0.40	0.61			0.65
	4 万枚	0.42	0.33	0.35	0.41	0.70			0.61
	6 万枚	0.34	0.44	0.43	0.38	0.77			0.79
	8 万枚	0.37	0.41	0.40	0.40	0.83			0.88
	10 万枚	0.32	0.39	0.44	0.39	1.04			1.13
オフ セット 及び 巻き 付き 性	初期	A	A	A	A	A	C	C	A
	2 万枚	A	A	A	A	A	—	—	A
	4 万枚	A	A	A	A	A	—	—	A
	6 万枚	A	A	A	A	A	—	—	A
	8 万枚	A	A	A	A	A	—	—	A
	10 万枚	A	A	A	B	A	—	—	A
ス ペ ン ト	初期	—	—	—	—	—	巻き付 きにより、 評価で きず。	巻き付 きにより、 評価で きず。	—
	2 万枚	0.12	0.15	0.11	0.13	0.22			0.26
	4 万枚	0.14	0.19	0.16	0.13	0.32			0.35
	6 万枚	0.17	0.19	0.16	0.15	0.38			0.40
	8 万枚	0.17	0.22	0.15	0.16	0.44			0.48
	10 万枚	0.18	0.23	0.17	0.19	0.49			0.52
消 費 量	初期	—	—	—	—	—	巻き付 きにより、 評価で きず。	巻き付 きにより、 評価で きず。	—
	2 万枚	23.1	24.2	23.7	22.2	28.5			29.5
	4 万枚	23.6	23.8	23.2	23.5	28.8			28.2
	6 万枚	23.4	23.5	23.1	23.2	27.7			29.8
	8 万枚	24.1	23.1	23.6	23.9	29.4			27.4
	10 万枚	24.3	24.1	23.9	24.1	29.8			26.8
転 写 効 率	初期	—	—	—	—	—	巻き付 きにより、 評価で きず。	巻き付 きにより、 評価で きず。	—
	2 万枚	93.2	92.1	92.6	89.2	84.1			85.1
	4 万枚	91.9	91.3	90.1	90.1	85.9			84.3
	6 万枚	90.4	92.4	88.2	88.6	82.4			81.6
	8 万枚	91.2	90.5	89.9	89.4	80.1			79.1
	10 万枚	90.6	89.7	90.2	90.3	78.5			77.5

\*) COC : シクロオレフィン共重合体樹脂、PES : ポリエステル樹脂

実施例 4 ～ 7、比較例 1 において、定着ロール表面を目視確認したところ、多数枚連続プリントに伴う劣化は確認されなかった。

比較例 2 ～ 4 において、定着ロール面を目視確認したところ、転写紙が通過する箇所に摩耗による劣化が確認された。

#### < 評価結果 >

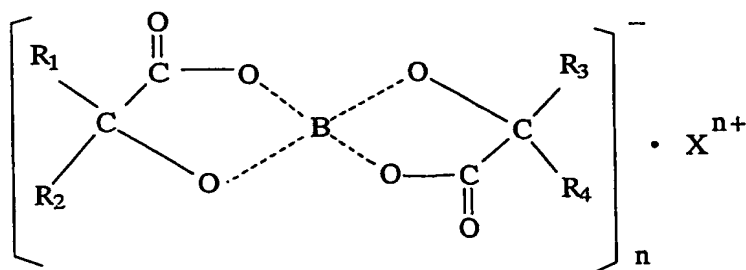
表 1 から明らかなように、実施例 4 ～ 7 では、初期から 10 万枚後の画像濃度は 1.40 以上であり、カブリは 0.44 以下で実用上問題ない範囲で複写でき、且つ、オフセット及び巻き付き、感光体への BS、現像部材への融着がなく帯電性、定着性及び耐久性に問題ないことが確認された。比較例 1 及び 4 ではキャリアへのスベントが原因であると推察される画像濃度低下、カブリ増加などの種々の問題が確認された。また、シクロオレフィン共重合体樹脂を使用したトナーはポリエステル樹脂を使用したトナーよりも良好な消費量と転写効率を示すことも確認された。

さらに、比較例 2 及び 3 では、定着ロールへの巻き付き現象が初期に起こり、評価継続不可能となった。比較例 4 は、比較例 1 とほぼ同一の結果となり、ポリエステル樹脂に対する PBI の定着ロールの効果は認められなかった。

上記評価結果により、シクロオレフィン共重合体樹脂に対する PBI の有効性が確認された。

## 請求の範囲

1. 定着にポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機を用いる画像形成方法に使用するための電子写真用トナーであって、該トナーが結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー。
2. シクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量15000未満の低分子量体0～75重量%、重量平均分子量15000～100000の中分子量体5～25重量%、および重量平均分子量100000を超える高分子量体20～95重量%の混合物よりなることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。
3. ポリベンズイミダゾールが疎水性ポリベンズイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。
4. 結着樹脂として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、該シクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量15000未満の低分子量体0～75重量%、重量平均分子量15000～100000の中分子量体5～25重量%、および重量平均分子量100000を超える高分子量体20～95重量%の混合物よりなることを特徴とする電子写真用トナー。
5. 結着樹脂中におけるシクロオレフィン共重合体樹脂の含有量が50重量%以上であることを特徴とする請求項1または請求項4に記載の電子写真用トナー。
6. 帯電制御剤として、下記一般式のホウ素錯体を含有することを特徴とする請求項1または請求項4に記載の電子写真用トナー。





[式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素原子、アルキル基、置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $R_3$  及び  $R_4$  は置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $B$  はホウ素を示し、 $X^{n+}$  はカチオンを示し、 $n$  は 1 または 2 である。]

7. シクロオレフィン共重合体樹脂に残留溶媒として含まれるデカリンのトナーにおける含有量が 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 4 に記載の電子写真用トナー。

8. トナーがフルカラー用であることを特徴とする請求項 1 または請求項 4 に記載の電子写真用トナー。

9. 結着樹脂として少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を含有する電子写真用トナーを用いて形成されたトナー画像を有する転写紙を、ポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機に供給して該トナー画像を定着することを特徴とする画像形成方法。

10. トナーにおけるシクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量 15000 未満の低分子量体 0～75 重量%、重量平均分子量 15000～100000 の中分子量体 5～25 重量%、および重量平均分子量 100000 を越える高分子量体 20～95 重量%の混合物よりなることを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成方法。

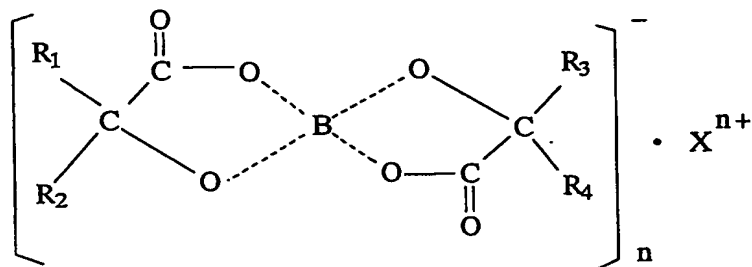
11. ポリベンズイミダゾールが疎水性ポリベンズイミダゾールであることを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成方法。

12. 結着樹脂として、シクロオレフィン共重合体樹脂を含有し、該シクロオレフィン共重合体樹脂が、重量平均分子量 15000 未満の低分子量体 0～75 重量%、重量平均分子量 15000～100000 の中分子量体 5～25 重量%、および重量平均分子量 100000 を越える高分子量体 20～95 重量%の混合物よりなる電子写真用トナーを用いて形成されたトナー画像を有する転写紙を、加熱圧着式定着機に供給して該トナー画像を定着することを特徴とする画像形成方法。

13. 結着樹脂中におけるシクロオレフィン共重合体樹脂の含有量が 50 重量%以上であることを特徴とする請求項 9 または請求項 12 に記載の画像形成

方法。

14. 帯電制御剤として、下記一般式のホウ素錯体を含むことを特徴とする請求項9または請求項12に記載の画像形成方法。



[式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は水素原子、アルキル基、置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は置換または非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 $\text{B}$  はホウ素を示し、 $\text{X}^{n+}$  はカチオンを示し、 $n$  は1または2である。]

15. シクロオレフィン共重合体樹脂に残留溶媒として含まれるデカリンのトナーにおける含有量が500ppm以下であることを特徴とする請求項9または請求項12に記載の画像形成方法。

16. トナーがフルカラー用であることを特徴とする請求項9または請求項12に記載の画像形成方法。

図1

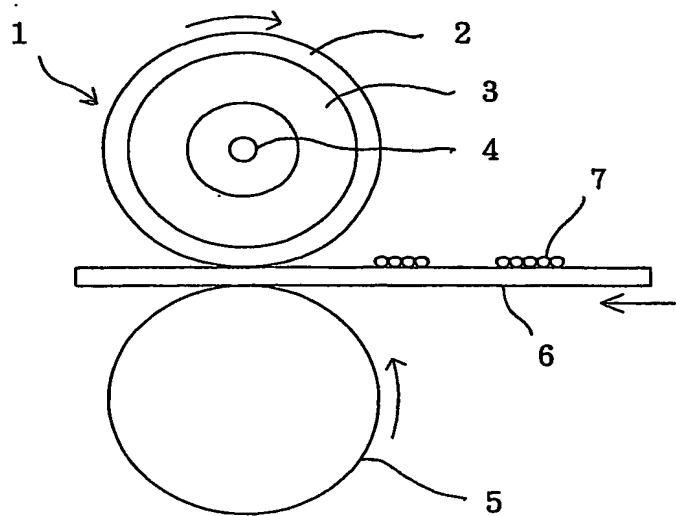
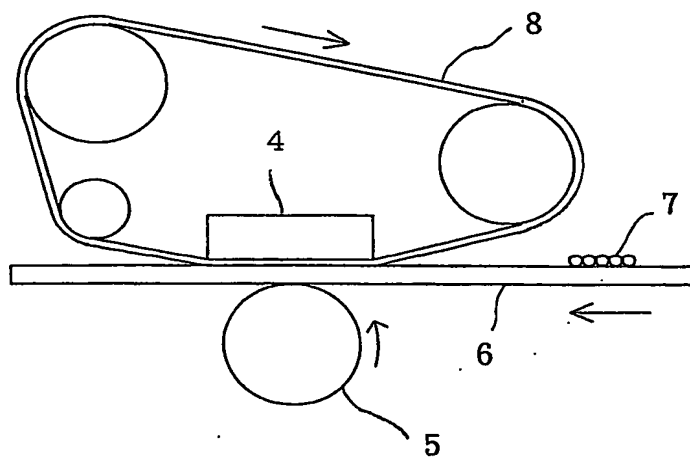


図2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/11875

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G9/09, G03G15/20, G03G15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G9/09, G03G15/20, G03G15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN), [G03G/IPC]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-153530 A (Shizu Kabushiki Kaisha), 06 June, 2000 (06.06.00), Par. Nos. [0001], [0012], [0018] (Family: none)	1-3, 5-8, 9-11, 13-16
Y	JP 2000-108223 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Par. No. [0014] (Family: none)	1-3, 5-8, 9-11, 13-16
Y	JP 2002-196535 A (Canon Inc.), 12 July, 2002 (12.07.02), Full text (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 December, 2003 (22.12.03)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11875

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-275905 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP 2001-272816 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text (Family: none)	1-16
Y	JP 2001-305792 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0036] to [0053] (Family: none)	2,4,10,12
Y	JP 2-221967 A (The Japan Carlit Co., Ltd.), 04 September, 1990 (04.09.90), Claims; page 3 (Family: none)	6,14
Y	JP 11-106571 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Par. Nos. [0011], [0031], [0032] (Family: none)	7,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11875

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 3 and 9 to 11 relate to a toner for electrophotography for use in a method for forming an image using a heating and pressing fixation device equipped with a fixing member having a polybenzimidazole-containing surface layer.

Claims 4 to 8 and 12 to 16 relate to a toner containing a cycloolefin copolymer.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl <sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G9/09, G03G15/20, G03G15/08		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> G03G9/087, G03G9/097, G03G9/09, G03G15/20, G03G15/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) REGISTRY (STN) CAPLUS (STN) [G03G/IPC]		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-153530 A (シーズ株式会社) 2000. 06. 06, 【0001】, 【0012】, 【0018】 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 9-11, 13-16
Y	JP 2000-108223 A (住友電気工業株式会社) 2000. 04. 18, 【0014】 (ファミリーなし)	1-3, 5-8, 9-11, 13-16
Y	JP 2002-196535 A (キヤノン株式会社) 2002. 07. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22. 12. 03	国際調査報告の発送日 20. 1. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 浅野 美奈 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 6523	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-275905 A (日本ゼオン株式会社) 2000. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2001-272816 A (三井化学株式会社) 2001. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2001-305792 A (三菱レイヨン株式会社) 2001. 11. 02, 【請求項1】, 【0012】, 【0036】 - 【0053】 (ファミリーなし)	2, 4, 10, 12
Y	JP 2-221967 A (日本カーリット株式会社) 1990. 09. 04, 特許請求の範囲, 第3頁 (ファミリーなし)	6, 14
Y	JP 11-106571 A (日本ゼオン株式会社) 1999. 04. 20, 【0011】, 【0031】, 【0032】 (ファミリーなし)	7, 15



## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-3及び9-11は、ポリベンズイミダゾール含有表層を有する定着部材を備えた加熱圧着式定着機を用いる画像形成方法に使用するための電子写真用トナーに関するものである。

請求の範囲4-8及び12-16は、シクロオレフィン共重合体含有トナーに関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。